

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-503262

(43) 公表日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	
73/00		73/00	
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z
C 2 5 B 13/08	3 0 1	C 2 5 B 13/08	3 0 1
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平8-514813
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)10月31日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月1日
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 1 4 0 6 2
(87) 国際公開番号 W O 9 6 / 1 3 8 7 2
(87) 国際公開日 平成8年(1996)5月9日
(31) 優先権主張番号 0 8 / 3 3 2 , 8 6 9
(32) 優先日 1994年11月1日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ケース ウェスタン リザーブ ユニバー
シティ
アメリカ合衆国、44106、オハイオ州、ク
リーブランド、アデルパート ロード
2040
(72) 発明者 サピネル, ロバート エフ.
アメリカ合衆国、44139、オハイオ州、ソ
ロン、ブランブル レーン 34504
(72) 発明者 リット, モートン エイチ.
アメリカ合衆国、44118、オハイオ州、ユ
ニバーシティ ハイツ、チャーニー ロー
ド 2575
(74) 代理人 弁理士 川北 武長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性ポリマー

(57) 【要約】

本発明は、100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜に関し、このポリマーは、強酸とともに複合体を形成する塩基性ポリマー、または酸ポリマーである。また発明は、電解質電池および酸燃料電池におけるそのような膜の使用に関する。特に本発明は、好適なポリマー電解質膜としてのポリベンズイミダゾールの使用に関するものである。

(2)

【特許請求の範囲】

1. 100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜。
2. 前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドーピングした塩基性ポリマーである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。
3. 前記塩基性ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルピリジンおよびポリビニルイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。
4. 前記塩基性ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。
5. 前記塩基性ポリマーがポリペンズイミダゾールである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。
6. 前記塩基性ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。
7. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。
8. 前記プロトン伝導性ポリマーが、酸ポリマーである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。
9. 前記酸ポリマーが、スルホン酸ポリマー、リン酸ポリマーおよびボロン酸ポリマーから成る群から選択されるものである、請求項8に記載の固体ポリマー電解質膜。
10. 前記酸ポリマーが、スルホン酸ポリマーである、請求項8に記載の固体ポリマー電解質膜。

(3)

1 1. 100℃を越える温度でプロトンを伝導可能な、強酸と複合体を構成する塩基性ポリマーを含有する高温型プロトン伝導性ポリマー。

1 2. 前記塩基性ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

1 3. 前記塩基性ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルピリジンおよびポリビニルイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

1 4. 前記塩基性ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

1 5. 前記塩基性ポリマーがポリペンズイミダゾールである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

1 6. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

1 7. 水素または直接メタノール型燃料電池であって、

(a) アノードと、

(b) カソードと、

(c) 100℃を越える温度でプロトンを伝導する、酸によってドーピングした塩基性ポリマー電解質膜を備えた燃料電池。

1 8. 前記ポリマー電解質膜は低い燃料透過性を示すものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

1 9. 前記の酸によってドーピングした塩基性ポリマー電解質が、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリ

(4)

ン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルピリジンおよびポリビニルイミダゾールから成る群から選択される塩基性ポリマーから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

20. 前記塩基性ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

21. 前記の酸によってドーピングした塩基性ポリマー電解質がポリペンズイミダゾールから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

22. 前記酸が強酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

23. 前記酸が、硫酸またはリン酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

24. 酸によってドーピングした塩基性ポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜を含む酸燃料電池。

25. 前記塩基性ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルピリジンおよびポリビニルイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

26. 前記塩基性ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

27. 前記塩基性ポリマーがポリペンズイミダゾールである、請求項24に記載の酸燃料電池。

(5)

28. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドーブしたポリペンズイミダゾールを含む、請求項24に記載の酸燃料電池。

29. 酸によってドーブした塩基性ポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜を含む電解質電池。

30. 前記塩基性ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルピリジンおよびポリビニルイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項29に記載の電解質電池。

31. 前記塩基性ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項29に記載の電解質電池。

32. 前記塩基性ポリマーがポリペンズイミダゾールである、請求項29に記載の電解質電池。

I

33. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドーブしたポリペンズイミダゾールを含む、請求項29に記載の電解質電池。

34. 少なくとも200mol%のドーパントレベルで強酸を塩基性ポリマーにドーピングすることを含む、100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを製造する方法。

35. 前記塩基性ポリマーが芳香族である、請求項34に記載の方法。

36. 前記塩基性ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルピリジンおよびポリビニルイミダゾールから成る群から選択されるも

のである、請求項34に記載の方法。

(6)

37. 前記塩基性ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項34に記載の方法。

38. 前記塩基性ポリマーがポリペンズイミダゾールである、請求項34に記載の方法。

39. 前記酸が強酸である、請求項34に記載の方法。

40. 前記酸が、硫酸またはリン酸である、請求項34に記載の方法。

(7)

【発明の詳細な説明】

プロトン伝導性ポリマー

発明の分野

本発明は高温で動作させる燃料電池に有用な固体ポリマー電解質に関する。さらに詳細には、本発明は液体燃料で動作する燃料電池に使用する場合に、少なくとも200℃までの温度においてプロトンを導通する能力を持ったポリマー電解質膜の使用に関する。

発明の背景

過去10年間、ナフィオン〔Nafion〕のようなパーフルオロスルホン酸ポリマー電解質の開発と特性解明に相当な努力が注がれてきた。こうした努力によりポリマー電解質膜（PEM）は燃料電池や水の電気分解装置のような電気化学的装置の使用において、従来の電解質に比べて多くの利点を提供するものであることが明らかとなった。ただし不都合なことに、これらの電解質はイオン伝導性を保つためには水和物の形を保たねばならないため、それらの最高作動温度が常圧で100℃に制限される。

したがってこれら公知のPEM材料の欠点は、100℃を超える温度において高い伝導度を有するポリマー電解質が有用とされるシステムにおいて特に問題となる。そのような用途の1つは有機燃料（メタン、メタノールなど）から改質して取り出される水素を利用する H_2/O_2 燃料電池であり、これは電極触媒を被毒するある量のCOを発生するものである。もう1つの用途は、直接式メタノール燃料電池である。現在の直接式メタノール—空気燃料電池の構成は、メタノールアノードに対して十分に活性で、かつ酸素カソードに対してそれよりは活性の低い触媒がないために甚だしく制限されたものとなっている。これは運転温度約100℃またはそれ以下で運転されている燃料から発生する一酸化炭素によって触媒が被毒されることに直接起因するものである。

公知のPEMメタノール—空気燃料電池の別の欠点は、メタノールが膜を通してアノードからカソードへ大量にクロスオーバーすることに起因して、燃料と酸素の化学反応による効率の低下とこの結果生じるカソードの減極が起こり、燃料電池の性能が低くなることである。

(8)

固体ポリマー電解質の使用は、これらの触媒の安定性および活性の問題を克服する新たな方策を提供するものである。ただし、選定するポリマーは200℃近い温度で安定かつ適度なイオン伝導性を保ち、アノード／カソード被毒作用がないものでなければならない。さらに、そのようなポリマー類はクロスオーバーにより起こる効率低下を抑えるために、低いメタノール透過性などその他の望ましい特性も備えたものでなければならない。

安定な酸とともに複合体を形成することができる塩基を含むポリマー類、または酸性基を含むポリマー類を含有するフィルムが、公知のPEMやその他の従来の電解質に代わる有用な代替物を提供しうるものであることが明らかとなった。リン酸または硫酸のような強酸でドーピングされたポリベンズイミダゾール(PBI)が好適なポリマーの一例である。その他の好適な芳香族ポリマー類とならんで、酸と複合体を形成するのに十分な塩基性のポリベンズイミダゾール類は、優れた酸化および熱安定性を示し、これらの特性は少なくとも200mol%のレベルでドーピングすることによりさらに強化される。これらのポリマーは水活性が低いことを要し、これによって水の沸点によって動作温度が制限されることが避けられる。高温、すなわち少なくとも200℃までの温度で運転できることはまたアノード／カソード被毒の可能性を減らすことにもなる。さらに、それらの材料はメタノール蒸気によるメタノール膨潤性が低く、また高いガラス転移温度を有するために、メタノールのクロスオーバーによる悪影響を著しく受けることがない。

したがって本発明の目的の1つは、触媒の安定性および活性に関連する既知の問題点のない固体ポリマー電解質を提供することにある。

本発明のもう1つの目的は、少なくとも200℃までの温度において安定かつ適度なイオン伝導性を保つ固体ポリマー電解質を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、直接式メタノール燃料電池に好適に使用でき、メタノールのクロスオーバーによる効率低下を起こすことになるメタノールの透過性が高くない固体ポリマー電解質を提供することにある。

発明の概要

(9)

本発明は100℃を超える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含む固体ポリマー電解質膜に関し、当該ポリマーは強酸で複合化された塩基性ポリマーであるか、または酸性ポリマーである。本発明はさらにそのような膜を電解電池および酸燃料電池で使用することにも関わる。特に、本発明はポリペンズイミダゾールを好適なポリマー電解質膜として使用することに関する。

図面の簡単な説明

図1はリン酸をドーブしたPBIの伝導性を温度および水の分圧の関数として示したグラフである。

図2はドーブしていないPBI膜の熱重量分析走査図である。

図3は20mol%の硫酸をドーブしたPBI膜の熱重量分析走査図である。

図4はリン酸をドーブしたPBI膜の動機械的分光を示すグラフである。図5a-5cはPBI燃料電池の分極および電力密度曲線を示すグラフであり、図5aは電池電圧を電流の関数として示し、図5bはカソードおよびアノード電位をそれぞれ示し、図5cは電池の電力を電流密度の関数として示したものである。

図6はメタノール：水燃料と酸化体として酸素を使用して運転されるPBI燃料電池の分極曲線を示したグラフであり、PtアノードとPt/Ruアノードの比較を示している。

発明の詳細な説明

本発明は触媒の安定性および伝導性に関する既知の問題を克服するために、少なくとも200℃までの温度において安定であり、かつ十分なイオン伝導性を保つ新規な固体ポリマー電解質に関する。具体的には、本発明は安定な酸とともに複合体を形成することができる塩基を含むポリマー類、または酸性基を含むポリマー類に関し、それらがメタノール-空気燃料電池の固体ポリマー電解質膜として好適に使用できる膜を形成するのに使用できるものに関する。そのようなポリマーの例としては、下記に限定されるものではないが、ポリペンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾ

(10)

ール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、およびポリ（テトラザピレン）などがある。この中で特に興味深いのは、リン酸または硫酸のような強酸でドーブしたポリベンズイミダゾール（PBI）である。これらのポリマー膜は優れた酸化および熱安定性を示し、さらにこれらの特性はポリマーの酸特性によって強化される。

本発明による固体ポリマー電解質膜は100℃を遥に上回る温度、少なくとも200℃までの温度において安定な化学的および電気的特性を示し、良好な機械的および膜特性を有し、また高いプロトン伝導性および低い燃料透過性を有し、かつ非常に低い水活性のもとでプロトンを伝導する能力を有する。

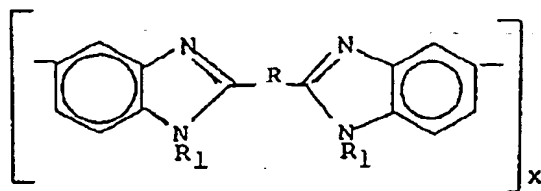
本発明で使用されるポリマーは、安定な酸とともに複合体を形成することができる塩基を含むポリマーである。たとえば、リン酸または硫酸のような強酸または安定な酸をドーブしたPBIポリマーは、従来のリン酸システムでは酸が単にポリマー系中の不活性な第二相の孔の中に保持されるだけのものであるのに対し、ポリマー中に酸を溶解した単一層システムを容易に形成するポリマー電解質となる。

現在公知の市販スルホン酸イオノマー類、たとえばナフィオン117[Nafion 117]およびダウ560[Dow 560]は、スルホン酸基のイオン化により発生するプロトンの溶解を水に依存している。このポリマー類が1気圧で100℃以上の温度に曝されると、ヒドロニウムイオンを溶解している水も含めて水分が失われる。そして膜が収縮し、伝導性が失われる。加圧システムを使用すれば使用可能温度範囲を広げることができるが、これはシステム全体の効率、サイズおよび重量を犠牲にすることになる。たとえば、水の圧力を約2気圧にすれば120℃の温度で使用することができる。さらに200℃の運転温度にしようとするれば、こうした膜に要求される圧力は実際に使用できる範囲をはるかに超えてしまうことになる。

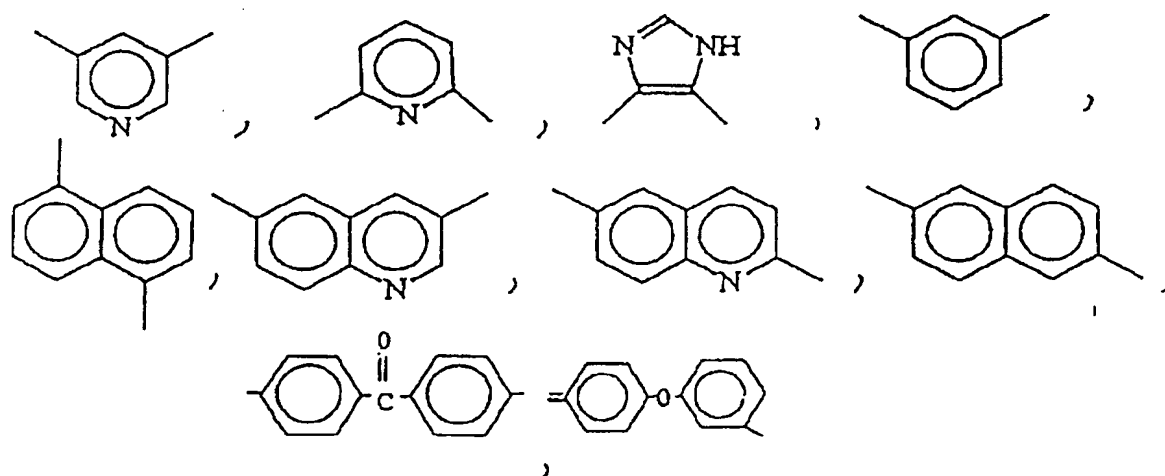
安定な酸とともに複合体を形成する好適な塩基性ポリマーとしては、ポリベンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、およびポリ（テトラザピレン）などがある。

(11)

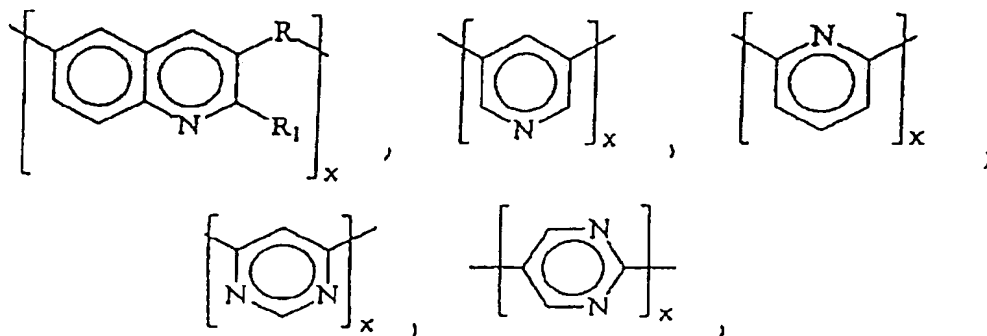
これらのポリマー類は下記のように種々の官能基を含むものであるが、ポリペン
ズイミダゾールポリマーを例にとると：



ここでRは：

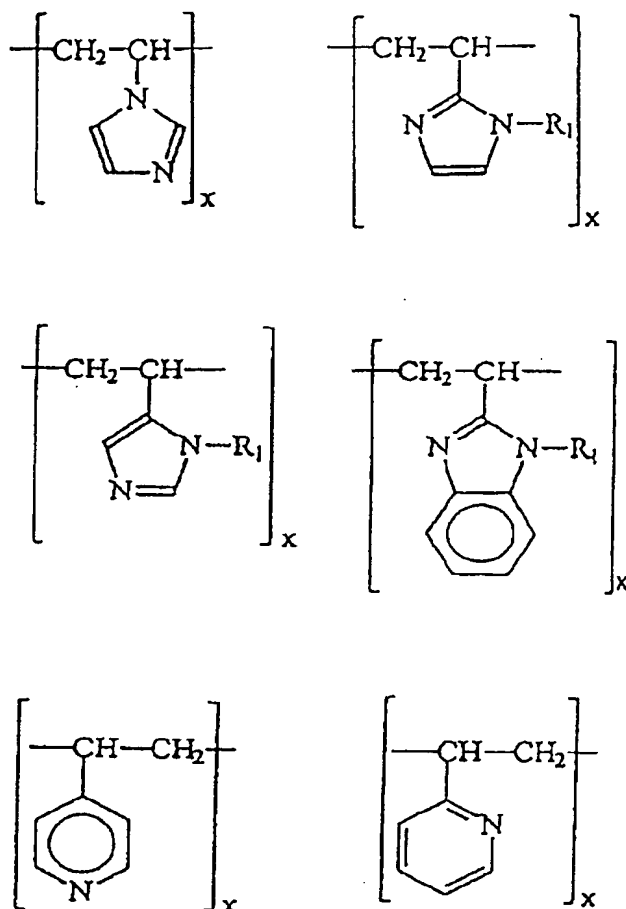


、アルカン鎖、フルオロアルカン鎖などの結合鎖である。その他の塩基性ポリマー類の例を以下に示す：



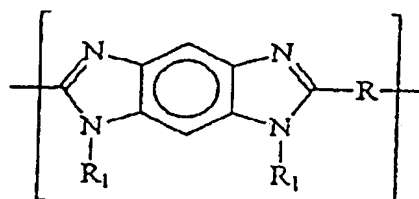
下記のポリマー類は200℃で長期に使用した場合には上記のものよりやや安定性に欠けるが、100℃以上程度の低い温度では十分に機能するものである：

(12)



ここで $R_1=H$ 、アルキル、フェニル、ピリジルであり、それぞれは互いに他の R_1 結合と独立したものである。

同様に機能する別の好適なポリマーはポリベンゾビスイミダゾールであり：

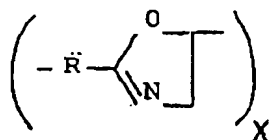


ここで R および R_1 は前記の通りである。

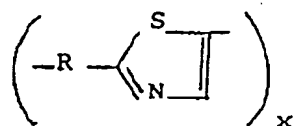
上記ポリマーにおいてさらに NR_1 の機能は X で置換することができ、この場合 $X=O$ または S である。

上記の塩基性ポリマー類はそれ自体が容易にプロトン化され、分子が芳香族基だけで構成されている場合にはさらに優れた熱安定性を示す。前記 R 、 R_1 、および X 基で置換できるその他好適な塩基性ポリマー類としてはオキサゾール類：

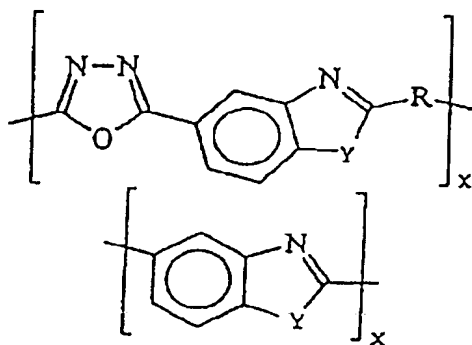
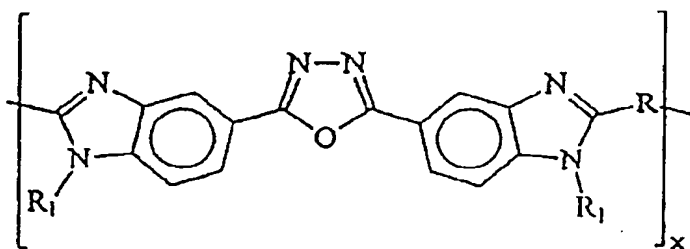
(13)



チアゾール類：



ポリ（オキサジアゾール類）およびチアジアゾール類があり、これら2つは主たる塩基として、かつベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾールおよびベンゾチアゾールポリマー類の結合基の働きをする。



上記した結合は全ての可能な位置で使うことができ、当業者に知られているように、使用可能な何れかの基を利用して共重合体を形成することができる。

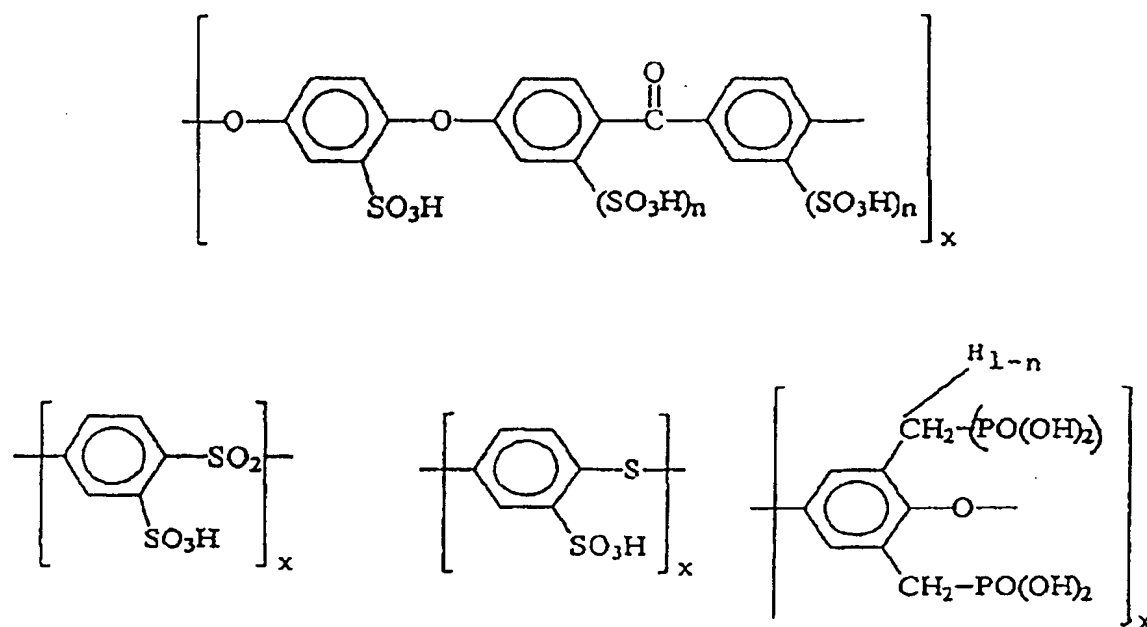
前記の中ではキノキサリン類が最も望ましくないものであるが、これは上記したポリマー類の中では最も塩基性が低いからである。ただしこれもドーピングすればPEMとして十分に機能するものである。本発明で使用する、希釈酸で溶解性を示すこれらのポリマー類は、フリーラジカル架橋結合を含む多くの公知の架橋結合技法のいずれかによって膜中に架橋結合を作ることによりさらに安定なものと

(14)

することができる。

前記の中で好ましい塩基性ポリマーはポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、およびポリベンゾオキサゾールであり、最も好ましい塩基性ポリマーは以下の開示において例示として使用するポリペンズイミダゾール、ならびにポリ（ピリジン）である。

好適なポリマー類としてはまた酸性ポリマー類、即ち酸基を含むポリマー類、例えば、スルホネート、ホスホネート、ボロネートなどが挙げられる。例えば、



および類似のポリマー類であり、ここでRは前記の通りであり、Yは—O—、—S—、—SO₂—、—CH—またはCH₂であり、nは0または1である。

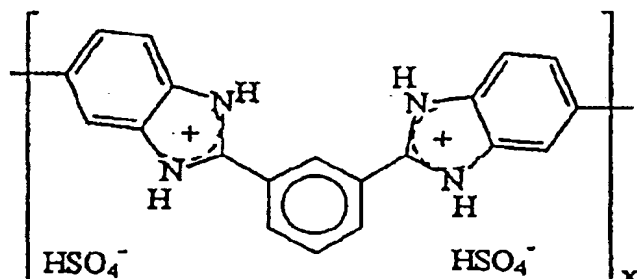
ここで示したすべてのポリマー類は、ポリペンズイミダゾールを除いてすべて硫酸基を含むが、これらはホウ酸基またはリン酸基を使用しても作ることができる。これはポリマー骨格をハロゲン化し、それらをトリアルキル—またはアリール—ホウ酸塩、あるいはトリアルキル—またはアリールリン酸塩と反応させることにより得ることができる。

前記の中では、酸基を含むポリマーとしてスルホネートが好ましく、ホスホネートが酸基を含むポリマー類として最も好ましいものである。

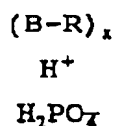
好ましいPEMポリペンズイミダゾール膜は、硫酸またはリン酸のような強酸をドーピングしたポリペンズイミダゾールフィルムを合成することによって作られる

(15)

が、酸アニオンがプロトン化したポリベンズイミダゾールに結合したポリマーとするために硫酸またはリン酸のような強酸をドーピングする。プロトンは下記に示すようにベンゾイミダゾール環の中で塩基性窒素原子によりイオン化されている：



一般に、塩基Bを含むポリマー類はリン酸のような強酸によりプロトン化され固体ポリマー電解質となる。



PBIは前述のように優れた酸化および熱的安定性を有することが知られており、ドーピングする酸との反応によってさらに安定化される。硫酸を使用する場合、200℃を超える温度での反応でベンゼン環がスルホネート化され、SO₃H基が付いた形となる。ポリマー化合物の塩基部位の間を動きまわるプロトン、および／または吸収された遊離酸がイオン伝導性を高める。さらにこれらの膜のバリア特性は、その材料が単一相形態であることから、非極性フルオロカーボン／極性イオン性膜の二相からなるものと比較して高い。“単一相形態”とは、極性相と非極性相で構成される二相系との対比で、単一物質の微視的連続マトリックスを意味する。

メタノールなど適当な燃料を使用した燃料電池においては、このPBIポリマー電解質膜はプロトンを燃料電極から酸素カソードへ導く。改質された水素のような燃料中に存在する一酸化炭素は、燃料電池に一般的に使用されているプラチナ触媒を被毒する。メタノールのような液体燃料では、燃料の酸化プロセスの中間体として一酸化炭素が生成されることから被毒作用が一層強くなる。しかしながら、200℃に近い高温になると電池の作動により一酸化炭素が酸化されて二

(16)

酸化炭素となり、一酸化炭素の被毒作用があっても触媒活性は著しく強められる。しかしながら本発明以前には、少なくとも200℃近い温度で運転可能なプロトン伝導性ポリマー電解質はなかった。

PBIポリマーの前述の特性は、ポリマー電解質膜として好適に使用できる前記のその他のポリマー類にも見られる。たとえば、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、およびポリ（テトラザピレン）は、それぞれ単一相形態を有するものであることから、高いプロトン伝導性と低いメタノール透過性を示す。

以下本発明を好ましい実施態様、すなわちポリペンズイミダゾールポリマーの使用例を参照しながら説明する。以下の実施例および関連試験データは単なる例示であり、本発明を限定するものではない。提示したパラメータの変更、ならびに材料の他の特徴や製造法およびその利用法などの可能な変更は当業者には自明のことであり、もしそれらが本明細書および添付のクレームの範囲に入る場合は本発明に包含されるものとする。たとえば、熟練技術者であれば例示したポリマーに代えて前述のような好適なポリマー類を使用して良好な結果を得ることが可能であろう。

PEMの調製

L i C l（2％）を含有するジメチルアセトアミド（DMAc）中にポリマー（20％）を溶解し、ガードナーナイフを用いて清浄なガラス板上にのばしてポリペンズイミダゾールの膜を調製した。その膜を空気中で15分間、140℃で加熱した。膜をガラス板から取外し、真空オーブン中で一晩、90℃で加熱し膜を乾燥させた。その後、水を用いて膜からL i C lを抽出した。水溶液からの酸吸収により H_2SO_4 または H_3PO_4 を膜にドーピングした。

本発明によるPBIの性能をより完全に示すために、他のポリマー電解質膜を得て、同様のテスト条件で評価した。下記のテストでは、ナフィオン膜を以下のようにして調製した。デュポン社からナフィオン117（酸型）膜を入手し、沸騰水に4時間浸すことによって水化した。水化した後、サンプルを使用するまで

(17)

蒸留水中に置くか、またはリン酸にて平衡状態とした。

導電率の測定

4点プローブの装置にて導電率の測定を行った。この装置では、2個の白金箔電極を3 cm (L) × 0.5 cm (W) のポリマーサンプルの端部に固定した。これらの電極はサンプルに電流を流すのに使用した。印加電流の大きさと周波数はPAR 173型ポテンシオスタット／ガルバノスタットおよびWave tek 186型信号発生器を使用して制御した。1 cm離れた2本の白金線（直径：0.5 mm）を使用して、サンプルの中央における電圧低下を測定した。電圧測定は、3以上の電流レベルで行い、電圧－電流挙動が抵抗性であることを確認した。電流は2つの異なる周波数100および1000 Hzで印加した。周波数依存性は観察されなかった。装置全体を密閉したステンレス鋼製の容器内に入れた。この容器をオープン内に置くとともに、ガスマニホールドシステムに接続し、サンプルに接触するガス相の温度、圧力および組成を制御できるようにした。セルを部分的に排気した後、隔膜を介して十分な水を注入し、必要とする水分圧を生じさせ、これにより、100℃を越える温度での水の分圧を関数とした測定を行った。

各膜について170℃、400 torrの水の分圧で行った導電率テストの結果を表1に示す。100 mA/cm²で燃料電池を動作させた場合の導電率と電

圧低下が示されている。PBIのサンプルは約250 mol %のH₂SO₄、即ち、各ポリマー繰り返し単位に対して約2.5分子のH₂SO₄を含んでいた。

(18)

表 1

膜導電率

膜/ 電解質	条 件	導 電 率 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	100mA/cm ² での 電圧損失
ナフイオン 117	80°C SAT H ₂ O	0.07	29mV
ナフイオン 117	120°C 400 torr H ₂ O	0.0036	555mV (8mil)
PBI/ H ₂ SO ₄	170°C 400 torr H ₂ O	0.02	25mV (2mil)
PBI/ H ₃ PO ₄	180°C 408 torr H ₂ O	0.01	50mV

リン酸をドーブしたポリペンズイミダゾール材料についての導電率テストの結果を、温度および水の分圧の関数として図1にも示す。このPBIのサンプルは約334mol%のH₃PO₄、即ち、各繰り返し単位に対して約3.34分子のH₃PO₄を含んでいた。このグラフでは、130℃～197℃の温度について、水の活性の関数として導電率が描かれている。温度および水の活性とともに導電率が増加する。導電率が大きい程、燃料電池内での抵抗損失が低下し、効率が高くなる。導電率は、少なくとも同様な条件下でのナフイオンの導電率よりも大きいオーダーである。

透過性の測定

閉容積 (closed volume) 技術を使用して、H₂SO₄でドーブした本発明によるPBI膜を通しての酸素の透過性を測定した。リン酸によって平衡化したナフイオン117および水によって平衡化したナフイオンと同じ方法で透過性を測

定した。結果を表2にまとめた。電流密度のコラムは、1気圧の圧力差を駆動力とした時の膜を横切るフラックスと等価な電流密度を表す。この等価電流密度は $i = nFN$ として計算される。但し、酸素還元反応の場合には $n = 4$ であり、Fはファラデー定数であり、Nはフラックスである。

(19)

表 2
酸素透過性

膜／電解質	温 度 (°C)	電流密度 (mA/cm ²)
PBI/H ₂ SO ₄	80	0.08
ナフィオン117/H ₂ O	80	0.6～0.8
ナフィオン117/H ₃ PO ₄	123	0.35～0.45
ナフィオン117/H ₃ PO ₄	150	0.25～0.67

リン酸で平衡化したナフィオンの100℃を越える温度での酸素透過性は、水で平衡化したナフィオンの80℃での酸素透過性と似通っている。これらの透過性は、リン酸中での酸素の透過性よりも勝っている。したがって、ナフィオンの存在によってカソードの性能が向上する。これは酸素が触媒部位をより簡単に横切ることができるためである。酸素は溶解度が低いため、酸素のクロスオーバー損失は心配ない。良好なバリア特性を示すものと予想されたポリペンズイミダゾール材料の酸素透過性が一番低かった。しかし、燃料電池のアプリケーションではこれらの透過性でも適切である。

酸をドーブしたPBI中での他のガスの透過性を表3に示す。PBIについてのメタノールクロスオーバー率は5～11mA/cm²のオーダーである。このクロスオーバーの量は下記の電池に比べて低い。すなわち、S. カトー (Kato) ら、J. Membrane Science、72 (1992年) におけるプリバイパレーションのデータに基づく250mA/cm²の測定によって示されて

いる、ナフィオン117を有する液体供給直接メタノール燃料電池の80℃における値は100～250mA/cm²であり、S. ナラヤナン (Narayanan) ら、Electrochemical Societyの増補アブストラクト、Vol. 93-2、p. 126、Pennington, NJ (1993年) での液

(20)

体供給PEM電池では $100\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、D. マリクル (Maricle) ら、Electrochemical Societyの増補アブストラクト、Vol. 94-1、p. 58、Pennington, NJ (1994年) での液体供給PEM電池では 100ASF で $100\text{mA}/\text{cm}^2$ である。

表 3

ドーピングしたポリベンズイミダゾールの透過性

ドーピング	ガス	温度 (°C)	透過性	透過CD (mA/cm ²)
H ₂ SO ₄	メタノール	85	175, 320	7, 13
H ₂ SO ₄	メタノール	130	139, 156	5, 6
H ₃ PO ₄	メタノール	130	183, 186	7, 7
H ₃ PO ₄	メタノール	155	270	11
H ₂ SO ₄	水	130	9000, 10000	—
H ₃ PO ₄	水	140	4400	—
H ₃ PO ₄	水素	150	180	2
H ₂ SO ₄	酸素	125	11, 20	0.3, 0.6
H ₃ PO ₄	酸素	140	10	0.3

透過係数はバーレル (barrer) で与えられる。

1 バーレル = $10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \text{s cmHg}$

複数の記入は複数のサンプルから得た結果を示す。

等価電流密度は1気圧の圧力差における値。

H₂SO₄のドーピングのレベルは247mol%。

H₃PO₄のドーピングのレベルは338mol%。

熱安定性の測定

熱重量分析 (TGA) を使用して、ポリベンズイミダゾールの熱安定性を調べるとともに、PBI膜と硫酸との間の反応を追った。図2は、窒素中のドーピングしていないPBI膜についてのTGAスキャンを示す。加熱速度は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ であった。PBI膜は約 80°C で水分を消失し、 550°C で熱劣化を起こした。約2

(21)

0 mol %の硫酸でドーブしたPBIのTGAを図3に示す。分析結果は、100℃で水分を消失し、重量の減少は330℃および415℃から2回さらに生じたことを示している。330℃の最初の減少は、酸とPBIが反応してスルホン酸基を発生したためであり、2回目の減少は恐らくポリマーからSO₂またはSO₃が消失したためである。熱劣化に起因する重量の減少は600℃に移動しており、これは吸収した酸との反応により膜の熱安定性が改善されたことを示す。

図4は、320 mol %のリン酸でドーブしたPBI膜（この膜は約50重量%リン酸である）の動機械的分光を示す。加熱前の室温でのモジュラスは、ガラス質ポリマーとしては普通である。最初の加熱において、モジュラスが低下し、約 2×10^9 パスカルの高原部に達する。160℃～200℃の間にモジュラスが約 8×10^8 パスカルに落ちて高原部に達した。2回目の加熱により、最初は高かったモジュラス（ 1×10^{10} パスカル）が150℃で低下し始め、 1×10^9 パスカルの高原部に達した。燃料電池として使用される場合、PEMのモジュラスは 3×10^9 になるであろう。この値は、150℃においてナフィロンに比べ約 10^4 倍高い値である。膜が堅いので、燃料電池内に設置した時の変形を伴うことなく膜を薄くできる。膜が薄くなることにより電気抵抗が低くなり、効率が向上する。

図5は、水素と酸素により150℃で動作するPBI燃料電池の分極と電力密度曲線を示す。膜は470 mol %のH₃PO₄をドーブした0.075 mmのPBI膜であった。ガスを非常に低いレベル（20℃ O₂, 48℃ H₂）で湿らせた。白金を炭素上に支持した電極（0.5 mg Pt / cm²）を有する1平方センチのマイクロ燃料電池内で行った。図5には電池電圧が電流の関数と

して示されている。IRフリー曲線は、膜の抵抗損を差し引いたデータを表す。この曲線は、電極の効率を示す（高い電圧値では効率がより高くなる）。燃料電池のパワーは電圧と電流との積であり、これを図5Cに示す。この曲線は、約700 mA / cm²において電力が約0.25 W / cm²の最大値に達することを示している。動作温度および実質的にガスの加湿を行っていないことを考慮すると、この電力レベルはPEM燃料電池としては非常に高い。図5Bの極性はカソ

(22)

ードとアノードの電位を示し、電極の電圧降下は非常に小さく、 10 mA/cm^2 未満であることを表している。この燃料電池は最適化されておらず、より薄い膜を使用し、かつ電極の構造をより良いものにすることによって性能を改善できる。

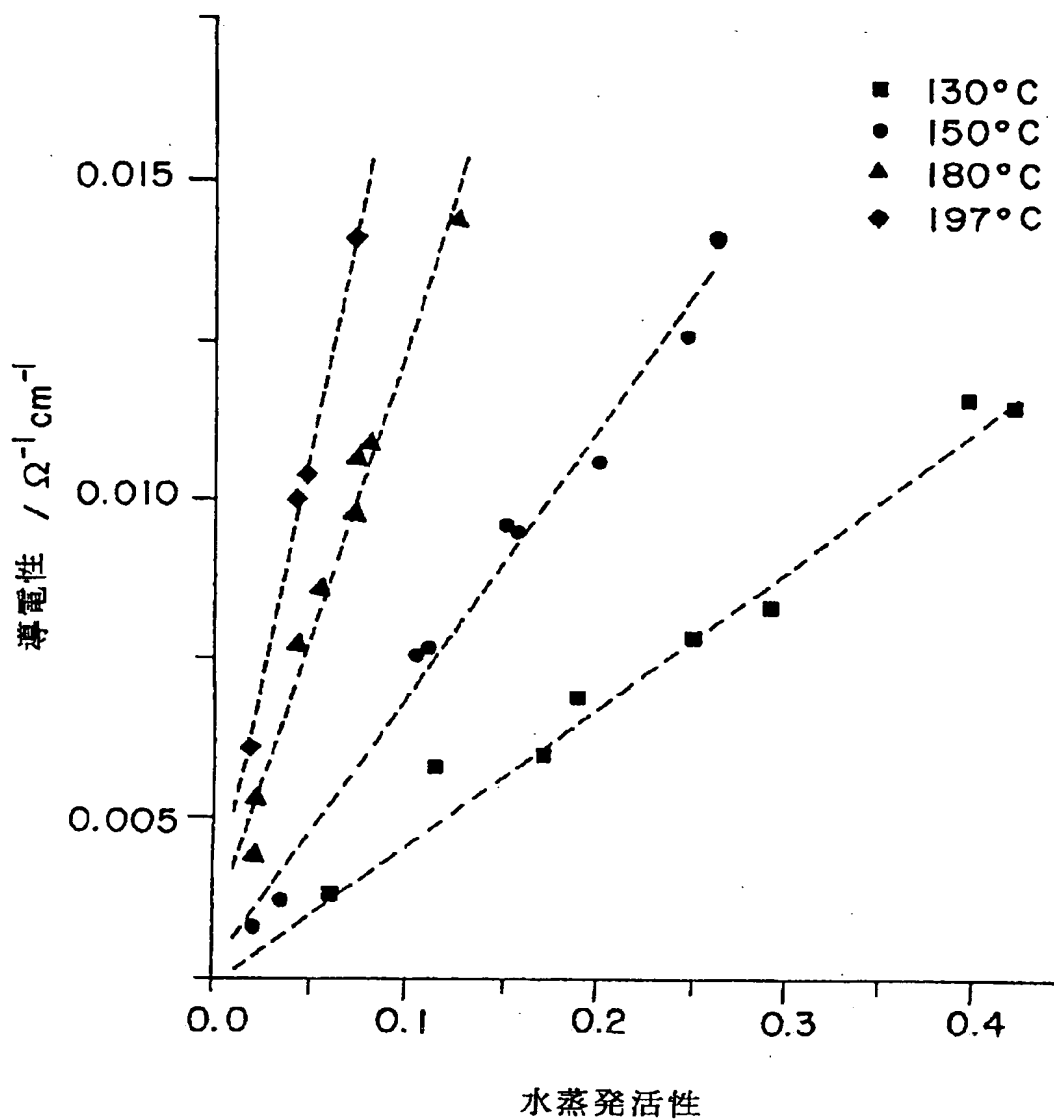
図6は、メタノールと水の混合体を燃料とし酸素を酸化体として動作するPBI燃料電池の分極曲線を示す。カソードは炭素上にPtを 4 mg/cm^2 の割合で有するもので、アノードは 1.2 mg/cm^2 のPt/Ru合金であった。膜は450mol%の H_3PO_4 をドーピングした $0.075\sim 0.09\text{ mm}$ のPBI膜であった。比較のため、Ptブラック触媒を有するアノードについても報告している。この最適化されていない 150°C で動作するメタノール燃料電池では、 100 mA/cm^2 において0.3ボルトの電池電圧が得られた。

本発明を例によって述べた。上記の詳細な記載を読みかつ理解することによって変形および変更を行えることは明らかである。添付の請求の範囲およびこれと均等の範囲に入るものであれば、本発明はそれらの変形および変更を包含するものと解釈される。

(23)

【図1】

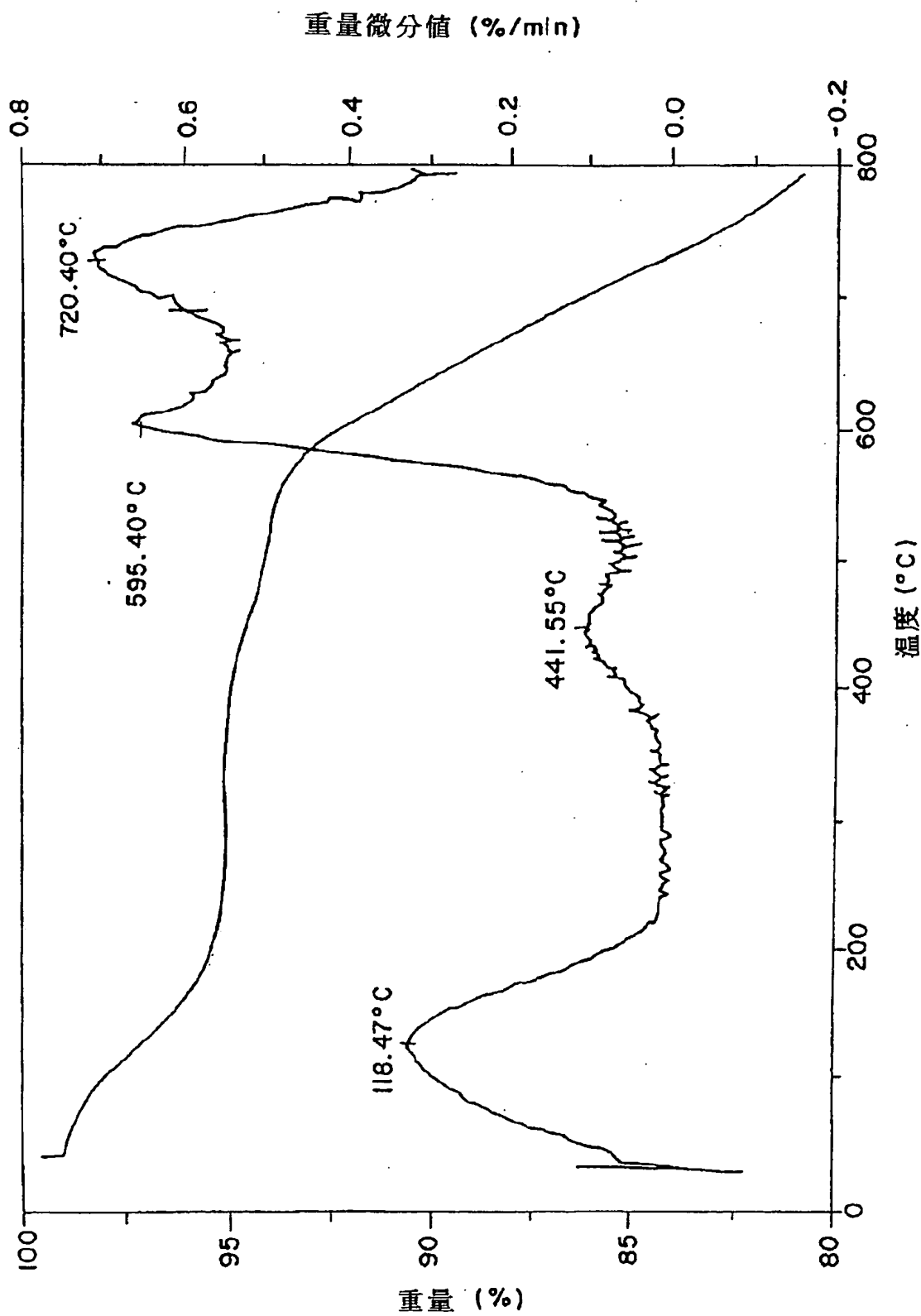
図 1



(24)

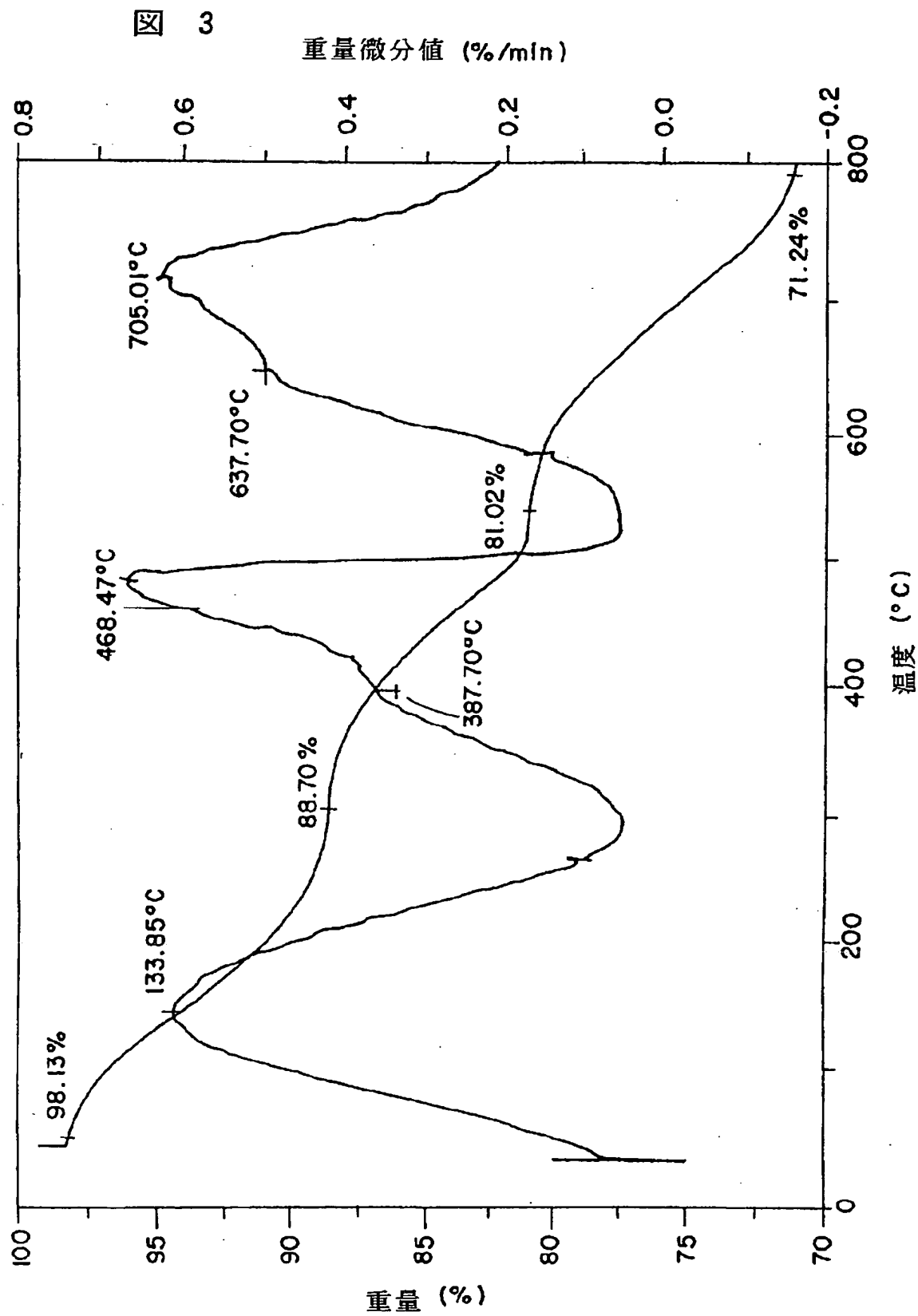
【图2】

图 2



(25)

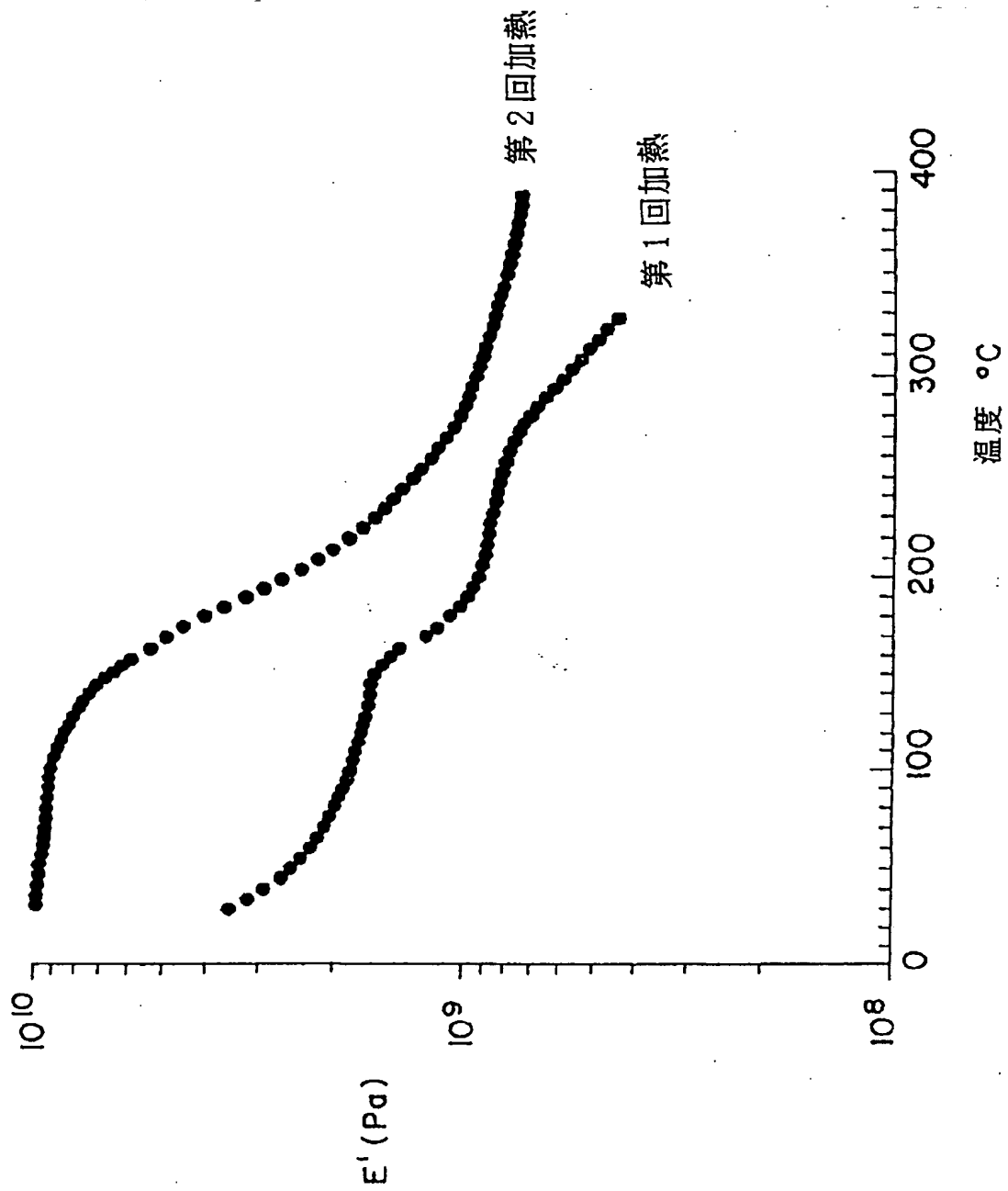
【图3】



(26)

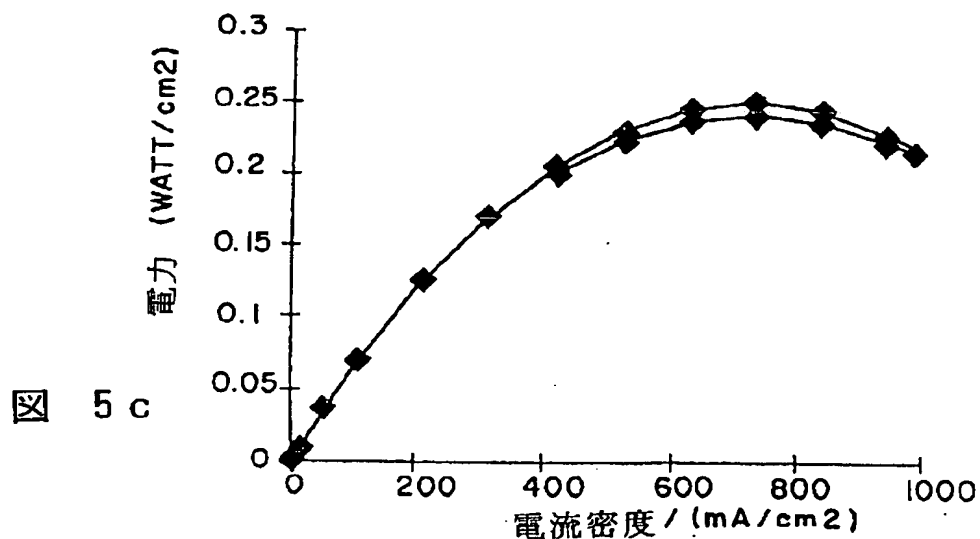
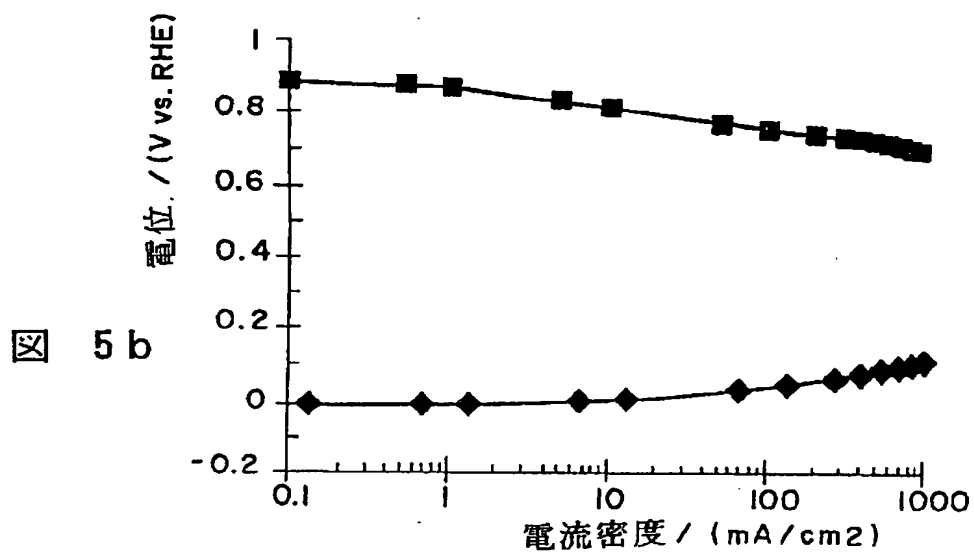
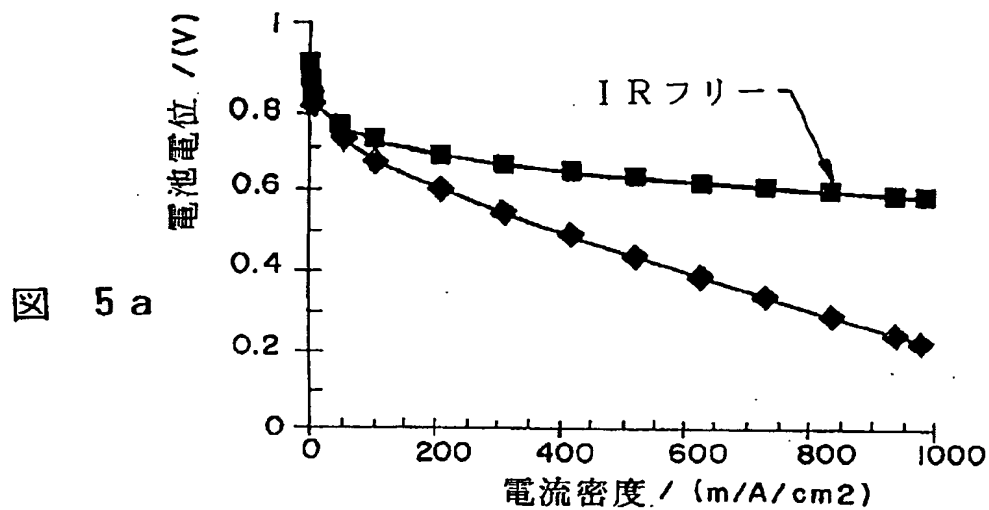
【図4】

図 4



(27)

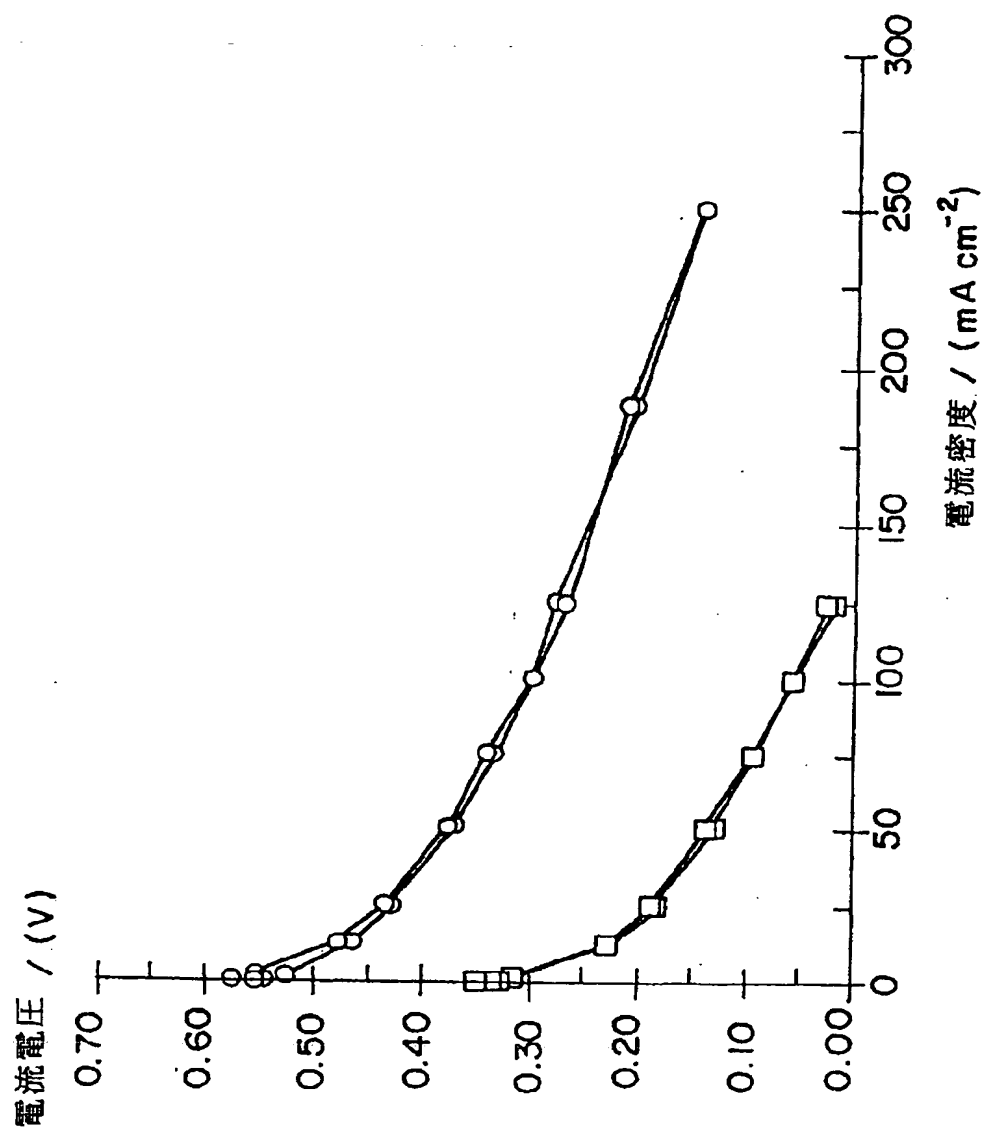
【図5】



(28)

【図6】

図 6



(29)

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年5月7日

【補正内容】

請求の範囲

1. 100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含有し、前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドーピングしたポリマーである固体ポリマー電解質膜。

2. 前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドーピングしたポリマーである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

3. 前記塩基性ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラザピレン)、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるものである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

4. 前記ポリマーが、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ(ピリジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

5. 前記ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

6. 前記ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

7. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

8. 前記プロトン伝導性ポリマーが、酸ポリマーである、請求項1に記載の固

体ポリマー電解質膜。

9. 前記酸ポリマーが、スルホン酸ポリマー、リン酸ポリマーおよびボロン酸

(30)

ポリマーから成る群から選択されるものである、請求項8に記載の固体ポリマー電解質膜。

10. 前記酸ポリマーが、スルホン酸ポリマーである、請求項8に記載の固体ポリマー電解質膜。

11. 100℃を越える温度でプロトンを伝導する強酸と複合体を構成するポリマーを含有する高温型プロトン伝導性ポリマー。

12. 前記ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

13. 前記ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラザピレン)、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

14. 前記ポリマーが、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ(ピリジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

15. 前記ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

16. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

17. 水素または直接メタノール型燃料電池であって、

(a) アノードと、

(b) カソードと、

(c) 100℃を越える温度でプロトンを伝導する、酸によってドーピングしたポリマー電解質膜を備え、前記プロトン伝導するポリマーは、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドーピングしたポリマーである燃料電池。

18. 前記ポリマー電解質膜は低い燃料透過性を示すものである、請求項17

(31)

に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

19. 前記の酸によってドーブしたポリマー電解質が、ポリベンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるポリマーから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

20. 前記ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

21. 前記の酸によってドーブしたポリマー電解質がポリベンズイミダゾールから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

22. 前記酸が強酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

23. 前記酸が、硫酸またはリン酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

24. 酸によってドーブしたポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜を含む酸燃料電池。

25. 前記ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

26. 前記ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

(32)

27. 前記ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項24に記載の酸燃料電池。

28. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドーブしたポリベンズイミダゾールを含む、請求項24に記載の酸燃料電池。

29. 100℃を越える温度で安定な、酸によってドーブしたポリマーを含有し、前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドーブしたポリマーである固体ポリマー電解質膜を含む電解質電池。

30. 前記ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラザピレン)、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるものである、請求項29に記載の電解質電池。

31. 前記塩基性ポリマーが、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ(ピリジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項29に記載の電解質電池。

32. 前記ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項29に記載の電解質電池。

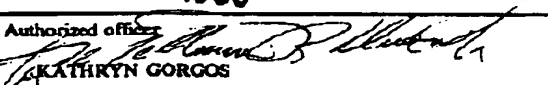
33. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドーブしたポリベンズイミダゾールを含む、請求項29に記載の電解質電池。

(33)

[國際調查報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US95/14062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : Please See Extra Sheet. US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : Please See Extra Sheet. Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4,664,761 (ZUPANCIC ET AL.) 12 May 1987, abstract; and col. 2, lines 15-35.	1-4, 6-14, 16-20, 22-26, 29-31, and 34-40
Y		1-4, 6-14, 16-20, 22-26, 29-31, and 34-40
Y	US, A, 4,309,372 (SHEIBLEY) 05 January 1982, abstract; col. 2, lines 15-23; and col. 5, lines 11-16.	3-6, 12-15, 19-21, 24-28, 30-33, and 36-38
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "T" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 JANUARY 1996		Date of mailing of the international search report 27 FEB 1996
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer  KATHRYN GORGOS Telephone No. (703) 308-3328

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

(34)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US95/14062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

IPC (6):

H01M 8/10; C25B 9/00, 13/08; C08J 5/20; C08F 8/00, 8/36, 8/40; C07D 211/70, 211/82, 213/06, 233/54, 233/64, 237/00, 239/00, 237/02, 277/60, 277/62, 263/52, 263/60, 413/00, 498/00, 263/62, 271/02, 271/04, 271/08, 285/02, 413/00, 417/00, 498/00, 513/00, 263/02, 277/04, 277/08

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

US CL :

429/30, 33; 204/252, 296; 521/27, 30, 33; 534/751, 770; 544/ 224, 242, 353; 546/152, 348; 548/125, 146, 152, 156, 215, 217, 219, 343.5

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched

Classification System: U.S.

429/30, 33; 204/252, 296; 521/27, 30, 33; 534/751, 770; 544/ 224, 242, 353; 546/152, 348; 548/125, 146, 152, 156, 215, 217, 219, 343.5

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,
TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, U
G), AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, C
N, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP
, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG,
MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, S
K, TJ, TT, UA, UZ, VN